

## 시멘트 초기수화과정에 대한 유기혼화제의 영향 (Ⅲ)

문 정 연·최 상 출

한양대학교 무기재료공학과

(1984년 10월 18일 접수)

### Effect of Organic Admixture(Calcium Lignosulfonate) on the Early Hydration Process of Portland Cement (Ⅲ)

Jeong-Yeon Moon\* and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

(Received 18 Oct., 1984)

#### ABSTRACT

The effect of calcium lignosulfonate (CLS) on the early hydration characteristics for clinker minerals was investigated.

In the presence of CLS and insufficient gypsum, The hydration of  $C_3A$  lowered CLS adsorption to form ettringite and the residual CLS in the liquid phase accelerated the solubility of  $C_4AF$  hydration. As the result, unreacted  $Fe^{3+}$  in the liquid phase would be precipitated gelatinously on  $C_3S$  hydrates and the hydration of  $C_3S$  could be retarded. But by addition of optimum gypsum into the cement with CLS, the presence of  $Fe^{3+}$  in the liquid phase were lowered and  $C_3S$  hydration would be normalized.

#### 1. 서 언

콘크리트용 감수제인 유기혼화제를 사용 할 때 발생 되는 시멘트의 초기 수화 지연 현상을 규명하기 위한 연구들이 전례 연구자들에 의하여 많이 수행되었으며<sup>1-8)</sup> Young<sup>9)</sup>에 의하여 흡착, 불용성 침전물형성, 착화합물형성, 핵형성 등으로 분류 보고되고 있으나 그 어느정도 시멘트의 수화 지연 현상을 명쾌하게 설명하지는 못하고 있는 실정이다.

본 실험에서는 전보<sup>10,11)</sup>에 이너 유기혼화제로서 calcium lignosulfonate (CLS)를 첨가할 때 시멘트 광물별 수화물의 액상분석, X선회절분석, SEM 관찰 및 EDS 분석결과를 중심으로  $C_3A$  및  $C_4AF$  광물과 석고 함량에 따른 수화상태를 검토하여 이를 토대로 CLS를 첨가할 때 시멘트의 수화 지연에 대한 기구를 고찰하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 시료준비

시멘트 클린커의 주 구성광물인  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ 와 석고 및 CLS는 전보<sup>10)</sup>에서의 동일한 것을 사용하였다

##### 2.2 시료의 조제

CLS가 존재할 때  $C_3S$ 의 수화반응에 대해서  $C_3A$ ,  $C_4AF$  및 석고등의 함량변화에 따른 영향을 검토하기 위하여 Table 1과 같은 비율로 시료를 조합하였다.

##### 2.3 수화액상의 분석

CLS 첨가량 변화에 따른 시료들의 수화시간별 CLS 흡착성과 액상중의 여러 이온농도변화를 보기 위하여 CLS 0, 0.25, 0.5%용액을 만들어 온도 20°C에서 시료 4g에 대해 용액 40ml를 삼각플라스크에 넣어 밀폐시키고 suspension 상태에서 1일간 수화시킨후 원심분리기를 이용해서 액상을 분리하여  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  및 CLS의 농도를 측정하였다.

$Fe^{3+}$ 의 농도는 atomic absorption spectrophotometer를 이용하였으며  $SO_4^{2-}$  및 CLS 농도는 UV-visible

\*쌍용충안연구소  
(Ssangyong Research Center)

**Table 1.** Mixing Ratio of Samples with Clker Minerals (wt. %)

Sample No.	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Gypsum (SO <sub>3</sub> %)
A-0	100	—	—	—
B-0	—	100	—	—
B-20	—	100	—	20
C-0	—	—	100	—
C-20	—	—	100	20
D-0	90	10	—	—
D-2	90	10	—	2
E-0	90	—	10	—
E-2	90	—	10	2
F-0	80	10	10	—
F-1	80	10	10	1
F-2	80	10	10	2
H-0	80	3	17	—
H-1	80	3	17	1
H-2	80	3	17	2
H-3	80	3	17	3

spectrophotometer 를 이용하여 각각 372, 280nm 의 파장에서 얻은 peak 높이를 측정하고 표준용액으로 작성한 표준검량선에 의하여 분석하였다.

**3. 실험결과 및 고찰**

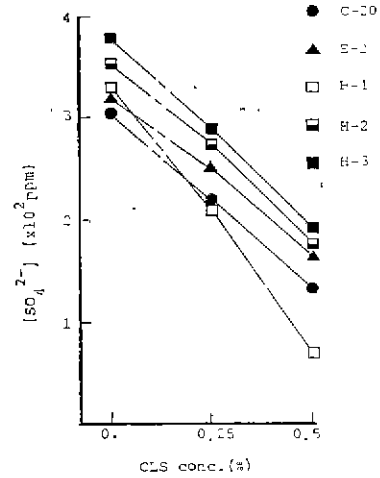
**3.1 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도변화**

석고함량별로 조합한 여러 시료들의 1일수화에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는(Fig. 1) CLS 첨가량에 따라 매우 큰 차이가 있다.

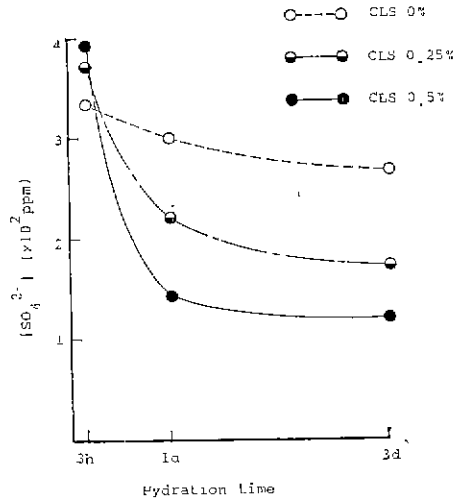
석고가 SO<sub>3</sub>기준으로 20%함유된 C-20시료의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 CLS 를 첨가하지 않았을 때 300ppm, CLS 가 0.25%인 용액에서는 205ppm, CLS 가 0.5%인 용액에서는 120ppm 으로 용액의 CLS 농도가 증가함에 따라 낮아지고 있으며 E-2시료에서도 같은 경향을 보여주고 있다.

석고함량을 변화시킨 H-series 시료의 결과에서도 석고함량증가에 따라 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 증가되나, CLS 용액의 농도가 증가함에 따라서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 저하되고 있다. 또 CLS 첨가량 변화에 따른 수화물의 X선 회절분석결과(전보<sup>11)</sup> Table 2)에서 CLS 첨가량이 증가함에 따라 석고 소모가 빨라지는 현상을 확인할 수 있었다. 한편 C-20시료의 수화시간에 따른 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>농도 변화측정(Fig. 2)에서는 오히려 수화초기에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 CLS 첨가량 증가에 따라 많이 존재하고 있으며, 수화시간 경과에 따라 감소하고 있다.

이러한 현상은 시멘트중에 CLS 가 존재할 때는 수화



**Fig. 1.** Concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in liquid phase removed from hydrated samples with CLS for 1 day.



**Fig. 2.** Concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in liquid phase removed from hydrated sample No. C-20 with CLS for various time.

초기에 석고가 많이 용출하여 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF 와의 초기 수화반응을 촉진시킴으로써 석고소모를 가속화하여 예상중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>농도를 낮게하는 원인이 된다고 보여진다

**3.2 CLS 의 흡착**

클린커 광물이 수화할때 각 광물의 CLS 흡착에 의한 예상중의 잔존 CLS 농도를 측정할 결과는 Fig. 3과 같다. C<sub>3</sub>S 단독시료인 A-0의 CLS 흡착은 극히 낮은 수준이나 C<sub>3</sub>A 단독시료인 B-0의 CLS 흡착은 예상중에 남아있는 CLS 가 거의 없을 정도로 크다. C<sub>3</sub>A 에 석고가 첨가된 B-20시료에서도 CLS 의 흡착은 크게 나

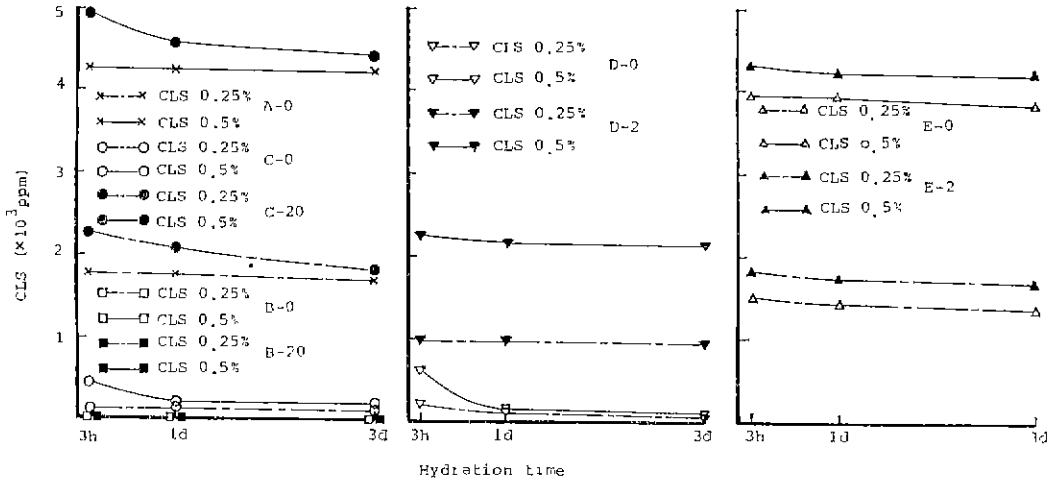


Fig. 3. Concentration of CLS in liquid phase removed from hydrated samples with CLS 0.25%, 0.5% solution for various time.

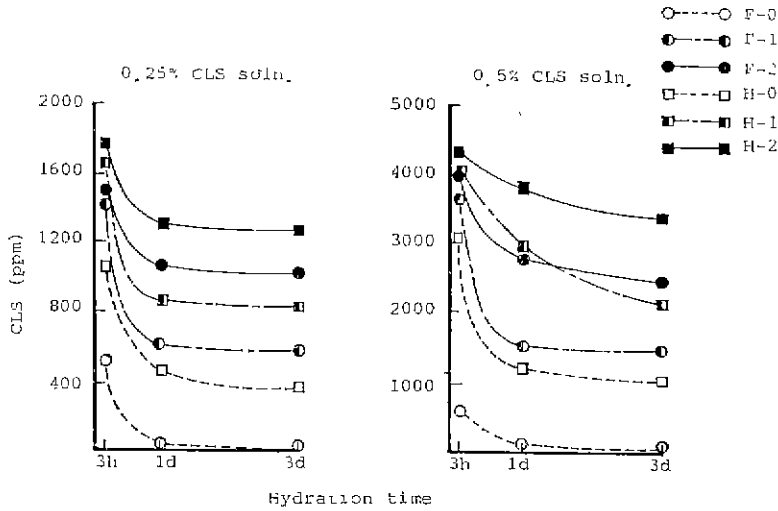


Fig. 4. Concentration of CLS in liquid phase removed from hydrated samples with CLS 0.25%, 0.5% solution for various time.

나고 있다. 한편  $C_3S$ 에  $C_3A$ 가 10% 혼합된 D-0 시료와 여기에 석고가 첨가된 D-2 시료의 실험결과에서는 석고 첨가에 따라서 액상중에 남아있는 CLS가 다르게 나타나 있는 것으로 보아  $C_3A$ 와 석고와의 반응에 의하여 ettringite가 생성될 때에 CLS 흡착은  $C_3A$ 가 단독으로 수화할 때에 비하여 저하되고 있음을 알 수 있다.  $C_4AF$ 가 단독적으로 존재하는 C-0 시료에서의 CLS 흡착도 비교적 커서 액상중에 흡착되지 않고 남아있는 CLS는 거의 존재하지 않는 상태이나 석고가 함유된 C-20 시료의 경우에는 CLS 흡착이 크게 저하되어 액

상중에 그대로 존재하는 현상을 볼 수 있다.

이러한 원인은  $C_4AF$ 와 석고와의 수화반응에 의한 ettringite의 생성으로 CLS 흡착능력 저하에 기인된 것으로 볼 수 있다.

$C_3S-C_4AF$ 계 (E-0, E-2)에서도 석고가 존재하면 액상중에 남아있는 CLS는 석고가 없을 때에 비하여 크게 나타나고 있다.  $C_3S-C_3A-C_4AF$ 계인 F, H-series의 시료에서는  $C_3A$ 의 CLS 흡착능력이  $C_4AF$ 에 비하여 크기때문에 H 시료에 비하여  $C_3A$ 가 많은 F 시료의 CLS 흡착이 클을 알 수 있으며, 석고함량이 증가될 때

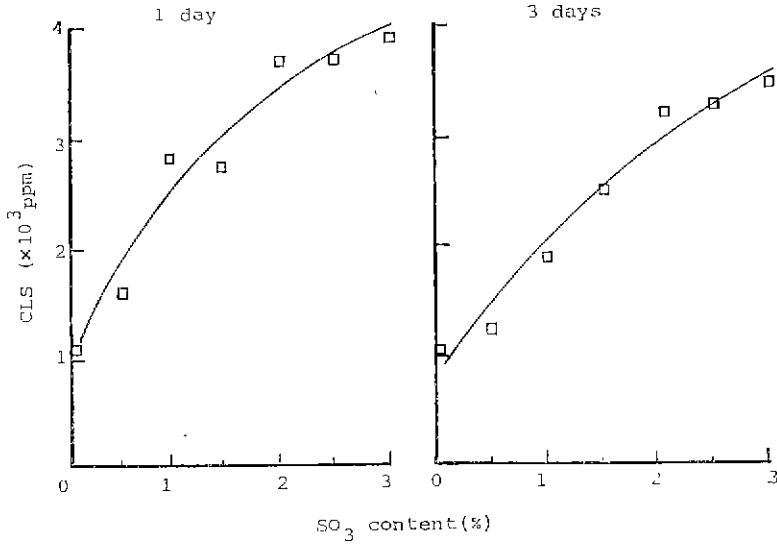


Fig. 5. Concentration of CLS in liquid phase removed from sample No. H-series with various content of gypsum and CLS 0.5%.

에는 모두 CLS의 함량이 저하되고 있다(Fig. 4). 특히 H시료에 대하여 SO<sub>3</sub> 함량을 3%까지 변화시켰을 때의 CLS 함량에 따른 액상중의 CLS 농도를 보면 (Fig. 5) 석고함량 증가에 따라 액상중의 CLS 농도는 계속 증가되고 있는 현상을 볼 수 있어 석고가 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF와 반응하여 ettringite를 생성하는 반응이 CLS 함량능 저하에 직접적인 영향을 주고 있는 것으로 볼수있다.

3.3 Fe<sup>3+</sup>의 농도변화

수화액상분석에서 Fe<sup>3+</sup>는 CLS를 첨가하지 않을 경우에는 검출되지 않고 있으나 (Fig. 6), CLS첨가량이

증가됨에 따라 Fe<sup>3+</sup>의 농도가 증가되며 석고가 존재할 때는 감소되고 있다. 또한 수화시간 변화에 따른 Fe<sup>3+</sup> 농도변화(Fig. 7)에서는 수화초기에는 Fe<sup>3+</sup>농도가 석고함량에 관계없이 CLS 첨가량에 비례하여 높게 분석되고 있으나 수화시간이 경과됨에 따라 석고를 함유한 경우의 Fe<sup>3+</sup>농도는 크게 저하되고 있음을 알 수있다.

이러한 현상은 CLS에 의하여 C<sub>4</sub>AF의 소모가 촉진

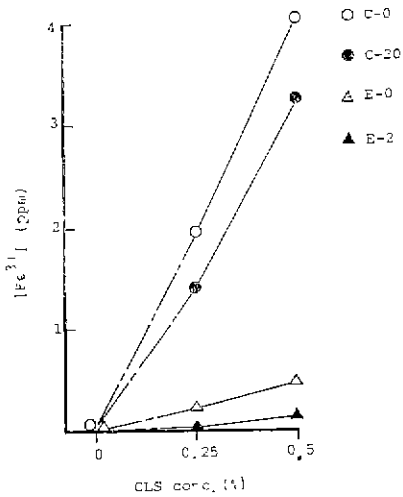


Fig. 6. Concentration of Fe<sup>3+</sup> in liquid phase removed from hydrated samples with CLS for 1 day.

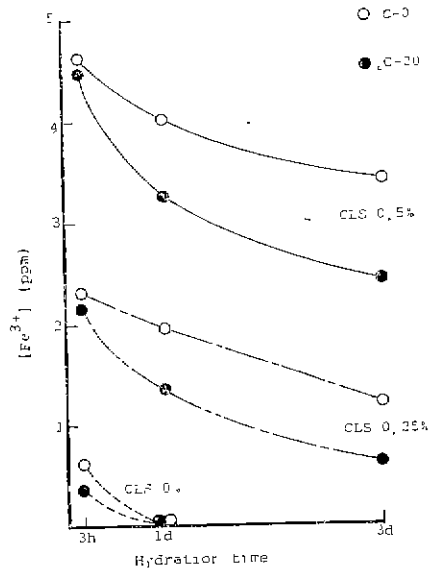


Fig. 7. Concentration of Fe<sup>3+</sup> in liquid phase removed from hydrated samples with CLS for various time.

됨으로써 액상중의  $Fe^{3+}$ 가 높게 유지되고 있는 것으로 볼 수 있으며 석고첨가에 의한  $Fe^{3+}$ 농도의 저하는  $SO_4^{2-}$ 와의 반응에 의한 수화물 형성으로 동시에  $Fe^{3+}$  및  $SO_4^{2-}$ 농도의 저하를 가져온다고 볼 수 있다.

3.4 수화지연기

현재까지의 실험결과에서 CLS를 첨가할 때  $C_3S$  수화반응에 영향을 주는 요인은, 석고함량과 더불어  $C_3A$  및  $C_4AF$  함량에 따른 액상중의 CLS 흡착량과 액상중에 남아있는 CLS,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ 농도사이의 어떤 상호작용에 의한다는 사실을 추측할 수 있다.

CLS가 첨가되지 않은 경우 시멘트 수화액상중의  $Fe^{3+}$ 는 거의 검출되지 않으나 CLS 0.25%용액에서는  $Fe^{3+}$ 농도는 증가되고  $SO_4^{2-}$ 농도는 감소된다. 이것은 CLS가  $C_4AF$  광물의  $Fe^{3+}$ 를 액상중에 크게 용출시킨 결과로 보이며, CLS 농도가 0.5%로 증가되면 이런 현상은 더욱 크게 나타나고 있다. 특히 초기 수화에서  $SO_4^{2-}$  및  $Fe^{3+}$ 농도가 높게 나타나고 있으나 곧 현저한 감소를 보이고 있는 것은 이들의 상호반응에 의한 수화물 생성에 기인되는 것으로 해석된다. Fig. 8은 수

화물의 SEM-EDS 및 Fe의 X선 mapping 분석결과이다. CLS를 0.5%첨가할때  $SO_3$  함량이 1%인 시료의 수화물에서 ettringite(또는 monosulfate)에는 Fe가 검출되지 않고 오히려  $C_3S$  수화물 표면에 Fe가 고르게 분포되고 있으나  $SO_3$  함량이 2.5%로 정상적인 수화가 진행된 수화물의  $C_3S$  수화물 표면에는 Fe가 거의 검출되지 않고 있다. 또 CLS를 0.25%첨가하고  $SO_3$  함량이 2%로 정상적인 수화가 진행된 시료의 수화물에서 ettringite에는 Fe가 보이고 있다. 따라서 석고첨가량이 충분하지 못할 경우 CLS첨가에 의한  $C_3S$  수화반응이 지연되는 원인은  $C_3A$ 와의 반응에 의하여 ettringite의 생성으로 CLS흡착력이 크게 저하됨으로써 액상중에 남아있는 다량의 CLS가  $C_4AF$ 의 용출을 촉진시켜 석고의 부족으로 ettringite로 소모되지 못하고  $C_3S$  수화물 표면에 gel상형태의 침전층을 형성하기 때문으로 보여진다. 이를 방지하기 위해서는 적정량의 석고를 첨가하여  $C_3A$ 는 물론  $C_4AF$ 가 석고와 반응하여 액상중의  $Fe^{3+}$ 농도를 저하시킴으로써  $C_3S$ 의 수화지연을 방지하여 정상적인 수화를 가능케할 것으로 본다.

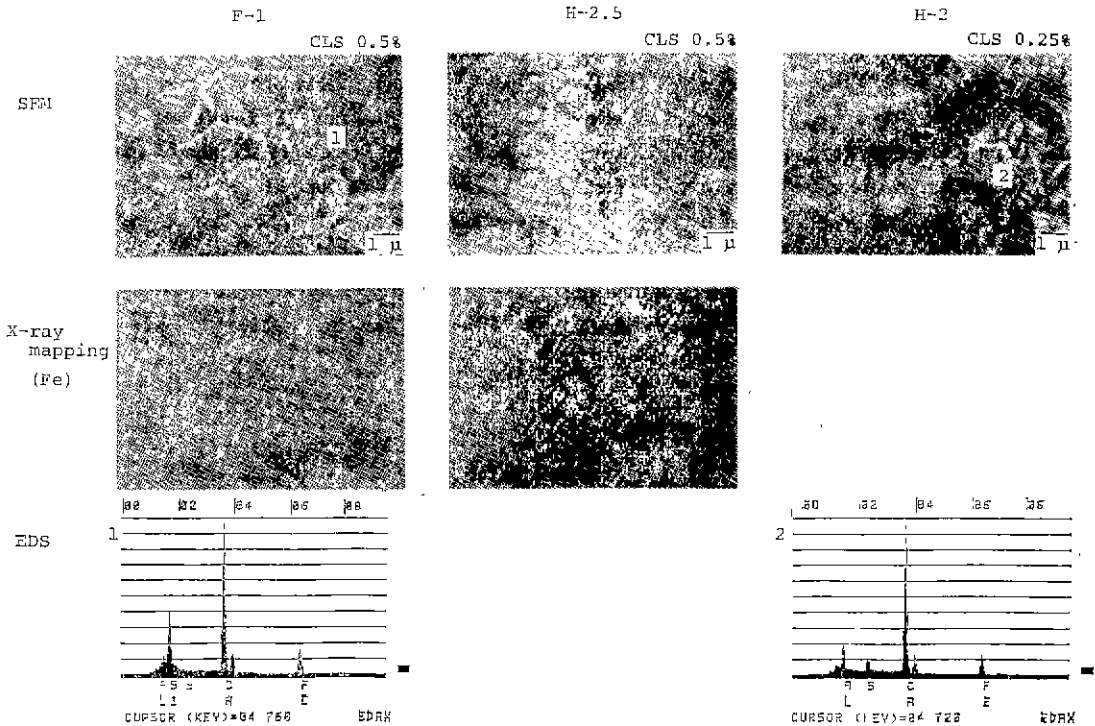


Fig. 8. SEM micrographs, X-ray mappings and EDS curves for hydrates of various samples with CLS for 3 days.

4. 결 론

콘크리트용 감수제인 유기혼화제 (CLS)를 사용할 때 시멘트의 수화지연 mechanism과 수화지연의 방지를 위한 방안을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 시멘트가 수화반응을 할 때 CLS를 첨가함으로써 일어나는 수화지연 현상은 적정의 석고가 존재하지 않을 경우에  $C_3A$ 의 석고와의 반응으로 CLS의 흡착능이 저하되며, 액상중에 남아있는 CLS가  $C_4AF$ 에 작용하여  $C_4AF$ 의 용출을 촉진시킴에 따라 액상중의  $Fe^{3+}$ 농도를 높게 유지시킴으로써  $Fe^{3+}$ 이온을 함유한 gel상 수화물이  $C_3S$  수화물 표면을 둘러싸는 데 기인되는 것으로 보여진다.

2) CLS 첨가에 따른 시멘트의 수화지연을 방지하기 위해서는 CLS 첨가량에 따라 첨가되는 적정석고량이 존재하며, 본실험에서의 적정석고량은 CLS를 0.25% 첨가할 때  $SO_3$  기준으로 2%, CLS를 0.5% 첨가할 때는 2.5% 수준으로서, 이러한 조건에서  $C_4AF$ 는 석고와 반응하여  $Fe^{3+}$ 농도를 저하시켜 gel상 수화물을 생성하지 않아  $C_3S$ 의 수화지연을 방지하여 준다.

Reference

1. W. C. Hansen, "Oil Well Cements" Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cem. London, p. 598 (1952)
2. W. C. Hansen, "Symposium of Effect of Water-Reducing Admixtures and Set Retarding Admixture on Properties of Concrete" Amer. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 266, p. 3 (1959)
3. S. Suzuki, S. Nishi, "Influence of Saccharites and Other Organic Additives on the Hydration of Portland Cement" Semento Gijutsu Nempo 13 160 (1959)

4. J. H. Taplin, "Some Chemical Additions and Admixtures in Cement Paste and Concrete" Discussion of Paper by H. E. Vivian, Proc. 4th. Int. Symp. Chem. Cem, Washington, Vol. II, p. 924 (1962)
5. K. E. Daugherty, M. F. Rowaleuski, "Effect of Organic Compounds on the Hydration Reactions of Tricalcium Aluminate" Proc 5th Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, Vol. IV, p. 42 (1968)
6. J. F. Young, "The Influence of Sugars on the Hydration of Tricalcium Aluminate" Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, Vol. II, p. 256 (1968)
7. H. H. Steinou, "The Setting of Portland Cement. A Review of Theory, Performance and Control" PCA Res. Bulletin 98 (1958)
8. 山本泰彦 "凝結遲延劑の分子構造ならびにセメントとの作用機構" セメント技術年報 Vol. 27, p. 148 (1973)
9. J. F. Young, "A Review of the Mechanism of Set-Retardation in Portland Cement Pastes containing Organic Admixtures, Cem. Concr. Res., 21(4) 415 (1972)
10. J. Y. Moon, S. H. Choi, "Effect of Organic Admixture (Calcium Lignosulfonate) on the Early Hydration Process of Portland Cement (I)" J. Kor. Ceram. Soc. 21, 2(1984)
11. J. Y. Moon, S. H. Choi, "Effect of Organic Admixture (Calcium Lignosulfonate) on the Early Hydration Process of Portland Cement(II)" J. Kor. Ceram. Soc. 21, 4 (1984)